(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 236 844**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87102629.0**

(22) Anmeldetag: **24.02.87**

(51) Int. Cl.4: **C10L 1/18** , C10L 1/22 , C10M 145/14 , C10M 149/04 , //C10N30:02,(C10M145/14,145:-14),(C10M149/04,145:14),(C10-M149/06,145:14)

(30) Priorität: **07.03.86 DE 3607444**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **16.09.87 Patentblatt 87/38**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

(71) Anmelder: **Röhm GmbH**
Kirschenallee Postfach 4242
D-6100 Darmstadt 1(DE)

(72) Erfinder: **Pennewiss, Horst, Dr.**
Meissnerweg 53
D-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: **Jost, Heinz**
Am steimel 6a
D-6101 Modautal 3(DE)
Erfinder: **Knöll, Helmut**
Brandauer Klinger 16
D-6147 Lautertal 1(DE)

(54) Additive für Mineralöle mit stockpunktverbessernder Wirkung.

(57) Die Erfindung betrifft Additive für Mineralöle auf Basis von Polyalkylmethacrylaten mit stockpunktverbessernder Wirkung, wobei die Additive aus einem Polymerisat P aufgebaut aus

a) 10 -30 Mol-% Methylmethacrylat

b) 10 -70 Mol-% Alkylmethacrylaten mit unverzweigten Alkylresten mit 16 -30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

c) 80 -0 Mol-% Alkylmethacrylaten mit unverzweigten Alkylresten mit 4 -15 Kohlenstoffatomen und/oder verzweigten Alkylresten mit 4 -40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und gegebenenfalls

d) 30 -0 Mol-% eines dispergierwirksamen, stickstoffhaltigen radikalisch polymerisierbaren Monomeren als Monomerkomponenten bestehen.

EP 0 236 844 A2

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Additive für Mineralöle, insbesondere für Destillatöle mit stockpunktverbessernder Wirkung auf Basis von Alkylmethacrylaten.

Stand der Technik

Mineralöle, wie z.B. handelsübliche Destillatöle, enthalten in der Regel n-Paraffinkohlenwasserstoffe, die sich zwar einerseits auf die Einstellung eines guten Viskositäts-/Temperaturverhaltens günstig auswirken, andererseits aber beim Abkühlen in kristalliner Form ausfallen und dadurch das Fließen der Öle beeinträchtigen oder völlig verhindern ("Stocken"). Eine Verbesserung der Tieftemperatur-Fließeigenschaften kann durch Entparaffinierung erreicht werden. Da die Kosten erheblich ansteigen, wenn man den "Pour point" über bestimmte Werte hinweg herabsetzen will, führt man im allgemeinen nur eine partielle Entparaffinierung der Öle bis zu einem Pour point im Bereich von minus 15 Grad Celsius durch und bedient sich zur weiteren Herabsetzung des Pour point (bis etwa minus 40 Grad Celsius) sogenannter Pour point-Erniedriger, die den Pour point bereits in Konzentrationen zwischen 0,05 und 1 % wirksam herabsetzen. Dabei ist in etwa folgende Vorstellung maßgeblich:

Paraffinähnliche Verbindungen werden in die wachsenden Paraffinkristallflächen eingebaut und verhindern so das Weiterwachsen der Kristalle und die Bildung ausgedehnter Kristallverbände.

Für die Wirkungsweise derartiger Pour-Point-Verbesserer gilt, daß sie bestimmte Strukturelemente aufweisen, nämlich hinreichend lange Alkylgruppen, um von der Keimbildung ab in die wachsenden Paraffinkristalle eingebaut zu werden und in größeren Abständen Seitenketten bzw. Seitengruppen um das Kristallwachstum zu stören. (Vgl. Ullmanns, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 20, Verlag Chemie, 1981, S. 548). Von technisch anwendbaren Pour-point-Erniedrigern muß andererseits verlangt werden, daß sie gute thermische, oxidative und chemische Stabilität, Scherfestigkeit u.ä. besitzen.

Die zur Zeit bevorzugten Pour-point-Erniedriger sind Polymethacrylate, die bereits in Konzentrationen von 0,1 -0,5 % den Fließpunkt von Schmierölen hinreichend erniedrigen (vgl. US-PS 2 091 627, US-PS 2 100 993, US-PS 2 114 233). Die Kohlenstoffzahl der Alkylreste liegt dabei zwischen 12 und 18, der Verzweigungsgrad zwischen 10 und 30 Mol-%. Zur Verfügung stehen Polymethacrylate im Bereich $\overline{M}$ zwischen ca. 5 000 und 500 000, die eine Verbesserung des Fließverhaltens von leichten, niedermolekularen bis zu schweren, hochmolekularen Schmierölen gestatten.

Bekanntlich haben sich auch Olefincopolymerisate (OCP's) unter verschiedenen Anwendungs-Gesichtspunkten als Mineralöladditive in der Praxis bewährt. (Vgl. DE-AS 1 235 491).

Relativ viel Beachtung fanden daher Copolymerisate aus diesen beiden Polymerklassen. So beschreibt die DE-OS 21 02 469 unter anderem niedermolekulare Copolymere des Ethylens mit Methylmethacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat ($M\overline{W}$ 720 -1400) durch Hochdruckpolymerisation in Anwesenheit von Reglern, die als Stockpunktsverbesserer wirken.

In der europ. Patentanmeldung 113 591 werden als Schmieröl-und Treibstoffadditive hydrierte Emulsionscopolymere aus 1,3-Butadien und Alkyl(meth)acrylat beschrieben, die als VI-Verbesserer und Stockpunktsverbesserer angewendet werden können. Dispergierende Wirkung erhalten diese Polymere, wenn man sie mit polaren, stickstoffhaltigen Monomeren pfropft.

In der DE-OS 26 12 232 wird eine Kombination eines Ethylen-Isobutylacrylat-Copolymeren und eines Polytetradecylacrylat-oder Hexadecylmethacrylat-Methylmethacrylat-Copolymeren als Additiv für Petroleum-Destillate (b.p. 120 -480 Grad Celsius) zur Regulierung der Wachskristallbildung im Niedertemperaturbereich empfohlen.

Als Viskositätsindex-Verbesserer mit dispergierender Wirkung werden die Umsetzungsprodukte aus einem langkettigen Alkylacrylat bzw. -methacrylat, einem C1-C4-Alkylacrylat oder -methacrylat und Acrylsäure, die mit 1-Hydroxy-2-alkyl-oder alkylidenimidazolin neutralisiert wurde, in der US-PS 3 397 146 empfohlen.

In der DE-OS 21 45 249 werden unter Verwendung von Aminen als Initiator hergestellte Polymethacrylate als Schmieröladditive empfohlen. Beispielhaft ausgeführt wurde die Herstellung von Polybutylmethacrylat mit einem Molgewicht von 455 000.

Weiter sind Additive für n-paraffinhaltige Schmieröle entwickelt worden, die auf Mischungen von verschiedenen Acrylatpolymeren beruhen (DE-OS 33 39 103). Diese Mischungen bestehen

I. aus 10 -99 Gew.-% an Polymeren P1, die

a) aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen, unverzweigten C6-C15-Alkoholen mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und

b) aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen unverzweigten C16-C30-Alkoholen und
c) aus (Meth)acrylsäureestern mit verzweigten C8-C40-Alkoholen,
d) aus (Meth)acrylsäureestern von C1-C5-Kohlenstoffatomen,
e) aus Monomeren, mit funktionellen Gruppen aufgebaut sind,
wobei der Anteil an b) höchstens 5 Mol-% ausmacht, und
II. aus 90 -1 Gew.-% an Polymeren P2, die
a') aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen unverzweigten C6-C15-Alkoholen und
b') aus (Meth)acrylsäureestern von geradkettigen, unverzweigten C16-C30-Alkoholen und
c') aus (Meth)acrylsäureestern von verzweigten C8-C40-Alkoholen und
d') aus (Meth)acrylsäureestern von C1-C5-Alkoholen aufgebaut sind,
e') aus Monomeren mit funktionellen Gruppen
enthalten, wobei der Anteil an b') 10 -70 Mol-% ausmacht, mit einem Lösungsmittel (L).

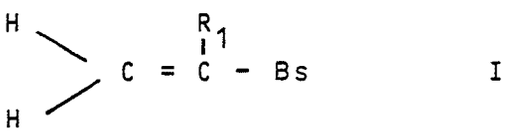
Es erscheint bemerkenswert, daß methylmethacrylat-haltige Stockpunktverbesserer bislang keinen Eingang in die Praxis gefunden haben. Dabei dürfte die an sich berechtigte Erwartung eine Rolle gespielt haben, daß Produkte die Methylmethacrylat in substantiellen Anteilen enthalten, erst bei höheren Zusatzmengen eine zufriedenstellende Wirkung entfalten.

Aufgabe und Lösung

Es bestand nach wie vor die Aufgabe, stockpunktverbessernde Additive für Mineralöle, insbesondere Destillatöle auf paraffinischer Basis zur Verfügung zu stellen, die bei unverminderter Effizienz, d.h. in etwa gleichen Anwendungskonzentrationen wirkend, möglichst kostengünstig herstellbar sein sollten. Insbesondere war an den Ersatz der relativ teuren höheren Alkylester zu denken.

Es wurde nun gefunden, daß die vorstehend genannte Aufgabe in besonders günstiger Weise gelöst werden kann mittels der erfindungsgemäßen Additive mit stockpunktverbessernder Wirkung.
Die erfindungsgemäßen Additive mit stockpunktverbessernder Wirkung bestehen aus einem Polymerisat P aufgebaut aus

a) 10 -30 Molprozent, vorzugsweise 10 -20 Molprozent Methylmethacrylat
b) 10 -70 Molprozent, vorzugsweise 10 -50 Molprozent Alkylmethacrylaten mit unverzweigten Alkylestern mit 16 -30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
c) 80 -0 Molprozent, vorzugsweise 80 -30 Molprozent, insbesondere 80 -50 Molprozent Alkylmethacrylaten mit unverzweigten Alkylresten mit 4 -15, vorzugsweise 6 -15 Kohlenstoffatomen und/oder verzweigten Alkylresten mit 4 -40, vorzugsweise 8 -30, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und gegebenenfalls
d) 30 -0 Molprozent, vorzugsweise 20 -0,5, eines dispergierwirksamen stickstoffhaltigen Monomeren, insbesondere der allgemeinen Formel I



I

worin R1 Wasserstoff oder Methyl und Bs einen (inerten) heterocyclischen 5-oder 6-gliedrigen Ring oder einen Rest

- C(=O) -Z -Q -NR2R3 bedeutet, wobei Z für Sauerstoff oder einen Rest - N(R4) und Q für eine gegebenenfalls alkylierte Kohlenwasserstoffbrücke mit insgesamt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und R2 und R3 jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder zusammen unter Einbeziehung des Stickstoffs und gegebenenfalls weiteren Stickstoffs oder anderer Heteroatome einen heterocyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden können und worin R_4 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Unter anderen Heteroatomen sei insbesondere Sauerstoff oder Schwefel verstanden.
Die 5-bis 6-gliedrigen heterocyclischen Systeme können auch eine Carbonylgruppe enthalten, das heißt z.B. der Familie der Lactame angehören.

Die Polymeren P besitzen vorzugsweise einen Molekulargewichtsberëich 10 000 bis 800 000. Die Bestimmung des Molekulargewichts kann in an sich bekannter Weise mittels Gelpermeationschromatographie vorgenommen werden. (Vgl. Vieweg-Braun, Kunststoff-Handbuch, Band I, Carl Hanser Verlag, 1975). Üblicherweise liegen die Uneinheitlichkeiten ($\bar{M}$ w/ $\bar{M}$ n) der Polymeren P im Bereich 1,5 bis 5,0.

Der Staudinger-Index beträgt 10 -150 ml/g in Chloroform bei 20 Grad Celsius.

Eine bevorzugte Ausführungsart der Erfindung sieht als Maßgabe vor, daß sofern der Anteil der unverzweigten Alkylmethacrylate mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest im Bereich 35 -45 Mol-% bezogen auf das Polymerisat P liegt, der Anteil der Komponente b) am Polymerisat P 20 bis 30 Mol-% betragen soll. Weiter soll als eine bevorzugte Ausführungsart der Erfindung die Maßgabe gelten, daß schon der Anteil der unverzweigten Alkylmethacrylate mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest im Bereich 15 - 30 Mol-% liegt, der Anteil der Komponente b) am Polymerisat P 25 bis 40 Mol-% betragen soll. Desweiteren sieht eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsart der Erfindung vor, daß sofern der Anteil der unverzweigten Alkylmethacrylate mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest null Mol-% beträgt, der Anteil der Komponente b) am Polymerisat P 30 bis 50 Mol-% ausmacht.

Die Monomeren für die Komponenten a) -d) der Polymerisate P sind an sich bekannt.

Als Monomere der Komponente b) kommen die Methacrylsäureester der geradkettigen, unverzweigten C16-C30-Alkanole, insbesondere von unverzweigten C16-C24-Alkanole, speziell von C18-C22-Alkoholen in Frage. Genannt seien insbesondere Handelsprodukte wie die Talgfettalkohole sowie die unter dem Namen Alfole R (Produkt der Fa. Condea, Hamburg) im Handel befindlichen. Es können somit auch unter sich verschiedene Ester die Monomeren vom Typ b) bilden. Solche Mischungen können als vorteilhaft betrachtet werden.

Als Monomere der Komponente c) kommen einerseits die Methacrylsäureester der geradkettigen, unverzweigten C4-C15-Alkanole in Frage. Genannt seien z.B. die geradkettigen, unverzweigten C10-C14-Alkohole, insbesondere die nach dem Ziegler-Verfahren durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden gewonnenen. Erwähnt seien z.B. als Produkte die Lorole R der Fa. Henkel KG, Düsseldorf und die Alfole R der Fa. Condea, Hamburg.

Andererseits kommen als Monomere der Komponente c) die Methacrylsäureester verzweigter Alkanole mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül, insbesondere der verzweigten C8-C20-Alkoholen des Iso-Alkanol-Typs, speziell des Isodecyl, Isotridecyl-und Isooctodecylalkohols in Frage.

Unter der Komponente d) der Polymeren P seien definitionsgemäß radikalisch polymerisierbare Monomere mit funktionellen Gruppen im Molekül verstanden, insbesondere solche, deren positive Wirkung bei Öladditiven im Sinne von Dispergier-bzw. Detergenzaktivität bekannt ist.

Genannt seien z.B. C-und N-Vinylpyridin-, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol, Vinylimidazol sowie deren Alkylderivate, insbesondere die N-Vinylverbindungen, ferner die Dialkylaminoalkylester der (Meth)-acrylsäure, speziell Dimethylaminoäthylacrylat und -methacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und -methacrylat sowie die entsprechenden Amide (Dialkylaminoalkylacryl-bzw. -methacrylamide) wie z.B. das Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

Die Molgewichte $\bar{M}$ der Polymerisate P liegen besonders bevorzugt im Bereich 50 000 bis 500 000.

Die Herstellung der Polymerisate P kann nach den üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren vorgenommen werden. (Vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker: Acryl-und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin, 1967).

Herstellung der Polymerisate P

Die Herstellung der Polymerisate schließt an die Polymerisationsverfahren des Standes der Technik an. In einem Reaktionsgefäß, das zweckmäßig mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung ausgestattet ist, wird eine Mischung aus Mineralöl und einer Monomerenmischung aus a), b), c) und d) vorgelegt, soweit die letzteren zum Einsatz kommen. Unter CO2-Atmosphäre und Rühren wird auf ca. 90 - 100 Grad Celsius erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur und Zugabe von Initiator (vorzugsweise Perverbindungen wie Perester, Peroxiden oder Azoverbindungen) wird eine Mischung aus den Monomeren a), b), c), d) und e) sowie weiterer Initiator zudosiert; ca. 2 Stunden nach Ende des Zulaufs wird weiterer Initiator nachgefüttert. Die Gesamtinitiatormenge liegt in der Regel bei 1 -3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren. Die Gesamtpolymerisationszeit beträgt im allgemeinen 8 -9 Stunden. Man erhält eine viskose Lösung mit einem Polymerisatgehalt von im allgemeinen 40 -70 Gew.-%.

Ölaufmischung zur Messung des Pour points, der Tieftemperaturviskosität und des "Stable Pour Points"

Das erfindungsgemäße Additive wird, eventuell zusammen mit weiteren Zusatzstoffen, wie DI-Paket und OCP-VI-Verbesserern, bei 50 -60 Grad Celsius unter Rühren im Grundöl gelöst.

Verwendung der Additive

Die erfindungsgemäßen Additive können den Mineralölen in an sich bekannter Weise zugesetzt werden. Für Stockpunktverbesserer empfiehlt sich ein Zusatz von 0,1 bis 1,0 Gew.-%. Auf die zur Verfügung stehenden Mineralöle wurde bereits vorstehend (vgl. Stand der Technik) eingegangen. Allgemeine Angaben finden sich im Ullmann, Bd. 20, loc.cit., pg. 457-503.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung liegen in einer verbesserten Wirksamkeit in bestimmten Mineralölen und einem breiteren Wirkungsspektrum in Mineralölen unterschiedlicher Viskosität.

Ölformulierungen, die die erfindungsgemäßen Additive enthalten, zeigen neben den erforderlichen Viskositätsdaten bei 100 Grad Celsius sehr günstige Werte für Pour-point und Stable Pour-point sowie ausgezeichnete Viskositätsdaten bei minus 15 Grad Celsius bis minus 40 Grad Celsius.

Die Charakterisierung kann durch folgende Meßgrößen erfolgen:

Pourpoint/Cloudpoint:	DIN 51 497
Pour-Stability (Stable Pourpoint):	Fed. Test. Meth. 203
	Std. Nr. 791/Cycle C
MRV-Viskosität:	ASTM D 3829
CCS-Viskosität:	DIN 51 377
Brookfield-Viskosität:	DIN 51 398

Beispiele

Herstellung der Additive:

Additiv A

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

300 g Mineralöl ($\eta_{100\ \text{Grad Celsius}}$ = 3,9 qmm/s)
21,00 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
8,97 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18 Alkoholgemisches
3,33 g Methylmethacrylat
0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat

Nach Lösen der Komponenten wird bei 100 Grad Celsius nachstehendes Gemisch über einen Zeitraum von 210 Minuten zudosiert.

420,62 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
179,41 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
66,67 g Methylmethacrylat
2,67 g Dodecylmercaptan
2,0 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 1,4 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.
Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.
Polymerisatgehalt = 70 Gew.-%.
Viskosität (100 Grad Celsius, 70 Gew.-%ig) = 800 qmm/s
Zusammensetzung: 24 Mol-% a)

20 Mol-% b)
56 Mol-% c)
davon 43 Mol-% Bestandteil, der als unverzweigte C4-C15-Alkylmethacrylate zu klassieren ist.

Additiv B

Herstellung wie Additiv A, aber
Vorlage: 300 g Mineralöl ($\eta_{100\ \text{Grad Celsius}}$ = 3,9 qmm/s)
25,8 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
7,5 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 517,4 g Methacrylsäure eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
149,3 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
2;67 g Dodecylmercaptan
2,0 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt = 70 %
Viskosität (100 Grad Celsius, 70 Gew.-%ig) = 560 qmm/s
Zusammensetzung: 0 Mol-% a)
20 Mol-% b)
79 Mol-% c)
davon 62 Mol-%, die als unverzweigte C4-C15-Alkylmethacrylate zu klassieren sind.

Tabelle 1

Kälteviskosität (minus 40 Grad Celsius) nach DIN 51398
in Mineralöl NS 100 (Viskosität 3,8 qmm/s bei 100 Grad Celsius)

	Additive Nr.	Zusatzmenge Additiv in Gew.-% 0,5	1,0	1,5
Beispiel 1	A	62 000	70 000	152 000 mPa s
Vergleichs-Beispiel 1	B	223 000	180 000	280 000 mPa s

Additiv C

Herstellung wie Additiv A, aber
Vorlage: 360 g Mineralöl ($\eta_{100\ Grad\ Celsius}$ = 3,9 qmm/s)
18,56 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
4,0 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C12-C14-Alkoholgemisches
15,2 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 60 % verzweigten Alkoholen
2,24 g Methylmethacrylat
1,4 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 371,2 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
80,0 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C12-C14-Alkoholgemisches
304,0 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 60 % verzweigten Alkoholen
44,8 g Methylmethacrylat
8,0 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt = 70 %
Viskosität (100 Grad Celsius, 70 Gew.-%ig) = 680 qmm/s
Zusammensetzung: 15 Mol-% a)
38 Mol-% b)
47 Mol-% c)
davon 25 Mol-%, die als unverzweigte C4-C15-Alkylmethacrylate zu klassieren sind.

Additiv D

Herstellung wie Additiv A, aber
Vorlage: 360 g Mineralöl ($\eta_{100\ Grad\ Celsius}$ = 3,9 qmm/s)
17,08 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
22,92 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 60 % verzweigten Alkoholen
1,4 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 341,6 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
458,4 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 60 % verzweigten Alkoholen
8,0 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt: 70 %
Viskosität (100 Grad Celsius, 70 Gew.-%ig) = 560 qmm/s
Zusammensetzung: 0 Mol-% a)
38 Mol-% b)
62 Mol-% c)
davon 25 Mol-%, die als unverzweigte C4-C15-Alkylmethacrylate zu klassieren sind.

Tabelle 2

Bestimmung des Pourpoints in Grad Celsius nach DIN 51597
Mineralöl NS 150 (Viskosität: 5,4 qmm/s bei 100 Grad Celsius)

	Additiv Nr.	Zusatzmenge 0,1	0,2	Additiv 0,3	0,5	in Gew.-% 1,0
Beispiel 2	C	-24	-28	-29	-32	-33
Vergleichsbeispiel 2	D	-22	-26	-28	-30	-31

Tabelle 3

Bestimmung des Pourpoints in Grad Celsius nach DIN 51597
Mineralöl NS 480 (Viskosität: 10,3 qmm/s bei 100 Grad Celsius

	Additiv Nr.	Zusatzmenge 0,1	0,2	Additiv 0,3	0,5	in Gew.-% 1,0
Beispiel 3	C	-21	-23	-26	-28	-29
Vergleichsbeispiel 3	D	- 18	-20	-22	-24	-25

Additive E

Herstellung wie Additiv A, aber
Vorlage: 300 g Mineralöl ($\eta_{100\ Grad\ Celsius}$ = 3,9 qmm/s)
19,31 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
10,66 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
3,33 g Methylmethacrylat

0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 386,69 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
213,34 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
66,67 g Methylmethacrylat
2,67 g Dodecylmercaptan
2,00 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt: 70 %
Viskosität (100 Grad Celsius, 70 Gew.-%ig) = 800 qmm/s
Zusammensetzung: 24 Mol-% a)
24 Mol-% b)
52 Mol-% c)
davon 40 Mol-%, die als unverzweigte C4-C15-Alkylmethacrylate zu klassieren sind.

Additiv F

Herstellung wie Additiv A, aber
Vorlage: 300 g Mineralöl ($\eta_{100\ \text{Grad Celsius}}$ = 3,9 qmm/s)
24,08 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
9,22 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 482,02 g Methacrylsäureester eines C12-C15-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
184,68 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C16-C18-Alkoholgemisches
2,67 g Dodecylmercaptan
2,00 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt = 70 %
Viskosität (100 Grad Celsius, 70 Gew.-%ig) = 560 qmm/s
Zusammensetzung: 0 Mol-% a)
24 Mol-% b)
76 Mol-% c)
davon 59 Mol-%, die als unverzweigte C4-C15-Alkylmethacrlate zu klassieren sind.

Tabelle 4

Stable Pourpoint in Grad Celsius nach der Fed.-Test-Methode
STD. No. 791 B, Method 203/Cycle C eines 10W40 SF/CC-Motorenöls

	Additiv Nr.	Zusatzmenge 0	Additiv in Gew.-% 0,3
Beispiel	E	-10	-36
Vergleichsbeispiel	F	-10	-27

Beispiele 5 und 6

Additiv G

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Dosierleitung wird folgende Mischung vorgelegt:

300 g Mineralöl ($\eta_{100\ Grad\ Celsius}$ = 3,9 qmm/s)
20,45 g Methacrylsäureester eines C_{12}-C_{15}-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
8,75 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C_{16}-C_{18}-Alkoholgemisches
1,60 g Methylmethacrylat
2,50 g Dimethylaminoethylmethacrylat
0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat

Nach Lösen der Komponenten wird bei 100 Grad C nachstehendes Gemisch über einen Zeitraum von 210 Minuten zudosiert.

409,4 g Methacrylsäureester eines C_{12}-C_{15}-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
175,3 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C_{16}-C_{18}-Alkoholgemisches
32,0 g Methylmethacrylat
50,0 g Dimethylaminoethylmethacrylat
2,67 g Dodecylmercaptan
2,0 g tert.-Butylperoctoat

Zwei Stunden nach Zulaufende wird mit 1,4 g tert.-Butylperoctoat nachgefüttert.
Gesamtpolymerisationszeit 8 Stunden. Es wird eine klare, viskose Lösung erhalten.
Polymerisatgehalt = 70 Gew.-%.
Viskosität (100 Grad C, 70 Gew.-%ig) = 800 qmm/s
Zusammensetzung: 12 Mol-% a)
20 Mol-% b)
56 Mol-% c)
davon 43 Mol-% Bestandteil, der als unverzweigte C_4-C_{15}-Alkylmethacrylate zu klassieren ist, 12 Mol-% d)

Additiv H

Herstellung wie Additiv G, aber
Vorlage: 300 g Mineralöl ($\eta_{100\ Grad\ C}$ = 3,9 qmm/s)
20,32 g Methacrylsäureester eines C_{12}-C_{15} Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
1,59 g Methylmethacrylat
8,69 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C_{16}-C_{18}-Alkoholgemisches
2,70 g N-Dimethyl-aminopropyl-methacrylamid
0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 406,8 g Methacrylsäure eines C_{12}-C_{15}-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
54,1 g N-Dimethyl-aminopropyl-methacrylamid
174,0 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C_{16}-C_{18}-Alkoholgemisches
31,8 g Methylmethacrylat
2,67 g Dodecylmercaptan
2,0 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt = 70 %
Viskosität (100 Grad C, 70 Gew.-%ig) = 560 qmm/s
Zusammensetzung: 0 Mol-% a)
20 Mol-% b)
79 Mol-% c)
davon 62 Mol-%, die als unverzweigte C_4-C_{15}-Alkylmethacrylate zu klassieren sind.
Polymerisatgehalt = 70 Gew.-%
Viskosität (100 Grad C, 70 Gew.-%) = 800 qmm/s
Zusammensetzung: 12 Mol-% a)

20 Mol-% b)
56 Mol-% c), davon 43 Mol-% als unverzweigte C_4-C_{15}-Alkylmethacrylate zu klassieren,
12 Mol-% d).

Vergleichsbeispiel 5

Additiv B

Herstellung wie Additiv A, aber
Vorlage: 300 g Mineralöl (η_{100} Grad C = 3,9 qmm/s)
25,8 g Methacrylsäureester eines C_{12}-C_{15}-Alkoholgemisches mit 23 % verzweigten Alkoholen
7,5 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C_{16}-C_{18} Alkoholgemisches
0,13 g Dodecylmercaptan
0,36 g tert.-Butylperoctoat
Zulauf: 517,4 g Methacrylsäure eines C_{12}-C_{15}-Alkoholgemisches mit verzweigten Alkoholen
149,3 g Methacrylsäureester eines unverzweigten C_{16}-C_{18}-Alkoholgemisches
2,67 g Dodecylmercaptan
2,0 g tert.-Butylperoctoat
Polymerisatgehalt = 70 %
Viskosität (100 Grad C, 70 Gew.-%ig) = 560 qmm/s
Zusammensetzung: 0 Mol-% a)
20 Mol-% b)
79 Mol-% c)
davon 62 Mol-%, die als unverzweigte C_4-C_{15}-Alkylmethacrylate zu klassieren sind.

Tabelle 5

Kälteviskosität (minus 40 Grad C) nach DIN 51398

in Mineralöl NS 100 (Viskosität 3, qmm/s bei 100 Grad C)

	Additive Nr.	Zusatzmenge Additiv in Gew.-% 0,5	1,0	1,5
Beispiel 5	G	168 000	100 000	114 000 mPa•s
Beispiel 6	H	71 000	58 000	89 000 mPa•s
Vergleichs-Beispiel 5	B	126 000	110 000	156 000 mPa•s

Ansprüche

1. Additive für Mineralöle auf Basis von Polyalkylmethacrylaten mit stockpunktverbessernder Wirkung, dadurch gekennzeichnet,
daß die Additive aus einem Polymerisat P aufgebaut aus
a) 10 -30 Mol-% Methylmethacrylat

b) 10 -70 Mol-% Alkylmethacrylaten mit unverzweigten Alkylresten mit 16 - 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

c) 80 -0 Mol-% Alkylmethacrylaten mit unverzweigten Alkylresten mit 4 -15 Kohlenstoffatomen und/oder verzweigten Alkylresten mit 4 -40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und gegebenenfalls

d) 30 -0 Mol-% eines dispergierwirksamen, stickstoffhaltigen radikalisch polymerisierbaren Monomeren als Monomerkomponenten

bestehen.

2. Additive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente a) 10 - 20 Mol-% Methylmethacrylat beträgt.

3. Additive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente b) 10 -50 Mol-% Alkylmethacrylat mit unverzweigten Alkylresten mit 16 -30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest beträgt.

4. Additive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente c) 80 -30 Mol-% Alkylmethacrylate mit unverzweigten Alkylresten mit 4 -15 Kohlenstoffatomen und/oder verzweigten Alkylresten mit 4 -40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest beträgt.

5. Additive gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente d) 20 -0,5 Mol-% eines dispergierwirksamen, stickstoffhaltigen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren beträgt.